

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345697

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl. C07C 69/96
C07C 68/06
C07C 68/08

(21)Application number : 05-136005

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.1993

(72)Inventor : IWANE HIROSHI

SEO SHOICHI

TAKAGI MASATOSHI

INABA MASASHI

(54) PRODUCTION OF ALKYL ARYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound which is useful as a starting substance for polycarbonate in high yield with reduced by-products by effecting the reaction of dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound, as the reaction mixture is kept at a specific level height.

CONSTITUTION: The reaction of dialkyl carbonate with aromatic hydroxy compound is carried out in an upright reactor, as the level of the reaction mixture in the reactor tank is kept higher than 5-fold inner diameter of the reactor tank, and the by-product, alcohol is evacuated from the top of the tank in a gaseous phase thereby the objective compound is obtained. It is preferred that the level height of the reaction mixture be kept constant by feeding an excessive amount of dialkyl carbonate from the tank bottom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345697

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 12 月 20 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96	Z	9279-4H		
68/06	Z	9279-4H		
68/08				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-136005

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 6 月 7 日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 岩根 寛

茨城県稲敷郡阿見町中央 8 丁目 3 番 1 号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 瀬尾 正一

茨城県稲敷郡阿見町中央 8 丁目 3 番 1 号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 高木 雅敏

茨城県稲敷郡阿見町中央 8 丁目 3 番 1 号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 隆也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルアリアルカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリアルカーボネートを製造する方法において、縦長反応槽を用い、該反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の 5 倍以上に保ちつつ反応させ、副生するアルコールを反応槽上部から気相状態で抜き出すことを特徴とするアルキルアリアルカーボネートの製造方法

【効果】 アルキルアリアルカーボネートを生成する反応は非常に大きく原系に属している平衡反応であるが、本発明の方法によれば、高い反応速度により高い収率および選択率でアルキルアリアルカーボネートを製造することが可能となり、副生成物であるアルキル芳香族エーテルも大幅に低減化できる。また、生成したアルキルアリアルカーボネートを引き続き反応させて、ジアリアルカーボネートを効率よく製造する事も可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリアルカーボネートを製造する方法において、縦長反応槽を用い、該反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上に保ちつつ反応させ、副生するアルコールを反応槽上部から気相状態で抜き出すことを特徴とするアルキルアリアルカーボネートの製造方法

【請求項2】 過剰量のジアルキルカーボネートを反応槽内に供給して反応液の高さを保持する請求項1に記載の方法

【請求項3】 過剰量のジアルキルカーボネートを反応槽底部より供給する請求項2に記載の方法

【請求項4】 アルキルアリアルカーボネートを反応槽上部から液相状態で抜き出す請求項1に記載の方法

【請求項5】 ジアルキルカーボネート、芳香族ヒドロキシ化合物及び触媒を反応槽内の反応液の中央より下部に連続的に供給し、該供給部より上部からアルキルアリアルカーボネートを含有する反応混合物を液相状態で連続的に抜き出す請求項1に記載の方法

【請求項6】 反応に不活性な低沸点有機化合物及び不活性ガスから選ばれる一種以上の物質を反応槽底部より供給し、該物質を反応槽上部から気相状態で抜き出す請求項1に記載の方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からアルキルアリアルカーボネートを効率よく製造する方法に関するものである。アルキルアリアルカーボネートは、ポリカーボネートの原料として極めて有用なジアリアルカーボネートの原料となるものである。

【0002】

【従来の技術】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてアルキルアリアルカーボネートを製造することはよく知られており、また本反応において、生成したアルキルアリアルカーボネート同士、または生成したアルキルアリアルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物の反応が逐次的に進行しジアリアルカーボネートが少量副生するがジアリアルカーボネートを生産する工業的観点からはかえって好ましく、なんら問題とはならない。

【0003】 これらの反応は平衡反応であるが、特にアルキルアリアルカーボネートを生成する反応は非常に大きく原系に偏っていることから工業的生産には多大の困難を伴っており、生成したアルキルアリアルカーボネートを引き続き反応させて同一条件でジアリアルカーボネートを効率よく製造する事は極めて困難である。従って一般にはアルキルアリアルカーボネートを中間体として製造し更に次工程によりジアリアルカーボネートとする

方法が取られている。

【0004】 アルキルアリアルカーボネートを生成する反応の効率を向上させる方法としては、高活性触媒を用いて反応速度を高める方法、たとえば、TiやAlなどのルイス酸またはルイス酸を生成しうる化合物（特開昭51-105032、特開昭56-123948、特開昭56-123949号公報）、有機スズアルコキシドや有機スズオキシドなどのスズ化合物（特開昭54-48733、特開昭54-63023、特開昭60-169444、特開昭60-19445、特開昭62-277345、特開平1-265063号公報）、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩類またはアルコキシド類（特開昭56-25138号公報）、鉛化合物類（特開昭57-176932号公報）、銅、鉄、ジルコニウムなどの金属の錯体類（特開昭57-183745号公報）、チタン酸エステル類（特開昭58-185636号公報）、ルイス酸とプロトン酸の混合物（特開昭60-173016号公報）、Sc、Mo、Mn、Bi、Teなどの化合物類（特開平1-265064号公報）、酢酸第2鉄（特開昭61-172852号公報）、金属アルミニウム（特開平4-7035号公報）、アルミネート化合物（特開平4-122451号公報）などが提案されている。

【0005】 また、平衡を生成系にできるだけ移そうとして、副生してくるアルコールを、共沸剤によって留去（特開昭54-48732、特開昭61-291545号公報）、モレキュラシーブで吸着除去（特開昭59-185536号公報）する方法や、反応温度を高温にして平衡を生成系に移そうとする方法（特開平1-265062、265063、265064号公報）などがあるが、共沸剤の回収分離や、大量の吸着剤及び脱着操作が必要であること等プロセスが複雑化し、また高温での反応も効果が十分でなく副生物の増加が認められるなど工業的方法としては適当なものではなかった。

【0006】 一方、反応方法としては、反応器の上部に蒸留塔を設けたいわゆる反応蒸留装置を用い副生してくるアルコールを反応混合物から留去する方法が知られており、多くの特許の実施例の中で使用されている（特開昭56-123948、特開昭56-25138、特開昭60-169444、特開昭60-19445、特開昭60-173016、特開昭61-172852、特開昭61-291545、特開昭62-277345号公報等）。近年、連続法として多段蒸留塔内で反応させ副生するアルコールを含む低沸成分を蒸留塔から抜き出す一方アルキルアリアルカーボネートを含む高沸成分を塔底から連続的に抜き出す方法、更に得られたアルキルアリアルカーボネートを別の連続多段蒸留塔に供給し同様に蒸留塔内で反応させながら塔底から連続的にジアリアルカーボネートを抜き出す方法が提案されている（特開平3-291257、特開平4-9358、2110

3

38、224547、230242、235951号公報)。しかし、この方法は高い収率を達成するためには副生アルコールを極限まで反応系から除去するために蒸留塔の段数を極めて多く取る必要があり、また、反応速度も比較的遅いために反応部分の容量を補うための特殊な反応器を蒸留塔に付加するなどの必要がある。また、条件変更等への対応が困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したような欠点がなく、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とから高い反応速度により高い収率および選択率でアルキルアリアルカーボネートを製造する方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリアルカーボネートを製造する方法において、縦長反応槽を用い、該反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上に保ちつつ反応させ、副生するアルコールを反応槽上部から気相状態で抜き出すことを特徴とするアルキルアリアルカーボネートの製造方法を提供するものである。

【0009】ジアルキルカーボネートとしては、一般に、式： $R^1 OCO_2 R^2$ （式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基を表し、 R^1 と R^2 はそれぞれ同じでも良い異なってもよい）で表されるカーボネート、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジオクタールカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジベンジルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが用いられる。これらのなかで特に好ましく用いられるのはジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートである。

【0010】芳香族ヒドロキシ化合物としては、一般に、式： $ArOH$ （式中、 Ar は炭素数1～20の芳香族基を表す）で表される化合物、具体的にはフェノール、クレゾール、シクロヘキシルフェノール、ナフトールなどが用いられる。これらの中で好ましく用いられるのはフェノールである。

【0011】ジアルキルカーボネートは、通常、芳香族ヒドロキシ化合物に対して過剰量を用いる。一般に、モル比で2～20、好ましくは3～15である。モル比が大きいくほど反応収率は向上するが大きすぎると生産性が低くなるため好ましくない。ジアルキルカーボネートは、一部、反応で副生するアルコールを気相で反応槽から同伴除去する為に系外に留出するが、その留出する分を補充するために、通常、反応中に、過剰量のジアルキ

4

ルカーボネートの一部が反応槽内に供給される。

【0012】反応により得られるアルキルアリアルカーボネートは、前記式で表される原料を用いた場合、式： $R^1 OCO_2 Ar$ （ R^1 は前記式における R^1 または R^2 を表す。）で表され、具体的にはメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、アリルトリルカーボネート、メチルクミルカーボネート、メチルメトキシフェニルカーボネート、メチルナフチルカーボネートなどが挙げられる。

【0013】触媒としては、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からアルキルアリアルカーボネートを製造しうる触媒、たとえば、 $Bu_2 SnO$ 、 $Ph_2 SnO$ 、 $Bu_2 Sn(Ph)$ 、 $Bu_2 Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2 Sn(OEt)_2$ 、 $Bu_2 Sn(OPh)O(OPh)SnBu_2$ などのスズ化合物、 PbO 、 $Pb(OPh)_2$ 、 $Pb(OCOC_2H_5)_2$ などの鉛化合物、 $AlCl_3$ 、 $Al(OPh)_3$ などのアルミ化合物、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OPr)_4$ などのチタン化合物、 $Zr(acac)_4$ 、 ZrO_2 などのジルコニウム化合物などがあげられる。中でも好ましいのはスズ化合物または鉛化合物である。

【0014】触媒量は芳香族ヒドロキシ化合物に対し0.00001～10モル%、好ましくは0.0001～5モル%である。多く用いるとアルキル芳香族エーテルなどの副生量が増加する傾向がある。

【0015】本発明の方法においては、縦長反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上、好ましくは7～50倍に保ちつつ反応を行わせる。ここで、反応液の高さとは、反応槽底部から静止状態における反応液上面までの高さをいい、反応時における気相のホールドアップや、攪拌による液面の変化を含めない静止状態における高さである。反応液の高さが内径の5倍未満では反応で生成するアルコールの抜き出し効果が不十分となり十分な反応速度を得ることが困難となる。

【0016】縦長反応槽は、上記の反応液の高さを保って反応を行い、かつ生成するアルコールを気相状態で抜き出すことができるものであればその形状を問わないが、通常、その断面形状が円形の縦長反応槽が用いられる。尚、その断面形状が、楕円形、多角形等円形でない場合の反応槽内径とは断面積基準の円相当直径を意味する。又、反応槽の上部に分離器や蒸留カラムを付設し、気相状態で抜き出すアルコールに同伴するジアルキルカーボネートを、精留して反応槽の上部へ還流させて、同伴するジアルキルカーボネートを減じたアルコールを気相状態で抜き出すこともできる。

【0017】反応により副生するアルコールを、すみやかに反応槽上部から気相状態で抜き出すために、反応は反応液を攪拌しながら行うのが好ましく、攪拌機、ポンプ循環、あるいは気泡攪拌など方式を問わず、又、併用も可能である。これらの中でも、反応中に系外

に流出するジアルキルカーボネートを補充するために反応中に反応槽内に供給される過剰量のジアルキルカーボネートや反応に不活性な低沸点有機化合物の蒸気及び不活性ガスによる気泡攪拌方式が好ましい。

【0018】不活性な低沸点有機化合物としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のパラフィン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

【0019】過剰量のジアルキルカーボネートや不活性物質は、反応槽下部、好ましくは、底部から気相または液相状態で導入し反応槽上部から気相状態で抜き出すことで、反応槽上部から気相状態で抜き出すアルコールを同伴除去させ、反応速度を増大させるのに有効である。この際、反応液中の蒸気またはガスの分散を良好にするために、反応槽内に多孔板等のトレイによる仕切り板を装着したもの、或いは、充填物を挿入したもの等が好適に用いられる。

【0020】反応温度は50～300℃、好ましくは100～250℃である。反応温度が高いほど反応速度は向上するが、高すぎるとアルキル芳香族エーテルなどの副生物が増加することまた反応圧力が高くなるため好ましくない。反応圧力は、所定温度を保つことのできる圧力が必要で、通常、2～20気圧、好ましくは5～15気圧である。

【0021】本発明の方法は、回分操作法及び連続法のいずれでも可能である。回分法で行う場合は、通常、反応槽内の反応液の高さが所定の高さとなる量の、芳香族ヒドロキシ化合物、2～30モル倍のジアルキルカーボネート、及び触媒を、個別にまたは混合して反応槽に仕込み、所定温度に加熱して反応させ、生成するアルコールを同伴するジアルキルカーボネートと共に反応槽上部から気相状態で抜き出す方法で行われる。反応液の高さは、通常、抜き出される液量と同量のジアルキルカーボネートを連続して反応槽下部に供給して補充することにより保持される。反応時間は、反応温度、芳香族ヒドロキシ化合物濃度および触媒量により決まるが、通常は、0.5～15時間である。

【0022】反応終了後、生成したアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物は、反応槽から抜き出して蒸留等により触媒を分離してアルキルアリールカーボネートを得ることができるが、過剰ジアルキルカーボネートの供給を停止した後、引き続き反応槽からジアルキルカーボネート及び発生するアルコールを溜去しつつ反応させることにより、生成したアルキルアリールカーボネートをさらに反応させてアリールカーボネートを製造することもできる。

【0023】連続法の場合は、通常、芳香族ヒドロキシ化合物及び触媒を、個別にまたは混合して反応槽内の反応液の中央より下部に、過剰量のジアルキルカーボネー

トを反応槽底部に連続的に供給し、該原料および触媒の供給部より上部、好ましくは、反応液の中央より上部からアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物を液相状態で抜き出し、生成するアルコールを同伴するジアルキルカーボネートと共に反応槽上部から気相状態で抜き出す方法で行われる。

【0024】連続法は、反応槽を複数直列につないで構成された多段連続反応槽を用いる方法が好ましく、その第1槽の反応液の中央より下部に原料及び触媒を供給し、副生アルコールを各反応槽の上部から気相状態で抜き出し、生成したアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物を原料供給部より上部から液相状態で抜き出し順次連続する反応槽の反応液の中央より下部に供給して最終の反応槽から連続的に抜き出す方法がより効果的である。

【0025】反応槽内の平均滞留時間は、反応温度、芳香族ヒドロキシ化合物濃度および触媒量により決まるが、通常は、1～20時間である。

【0026】本発明の方法においては、反応溶媒は必ずしも使用する必要はないが、反応に不活性な溶媒としてエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などを使用することもできる。

【0027】

【発明の効果】本発明の方法によれば、簡単な装置で反応液中のアルコール濃度を極限まで低下させることが可能となり収率の大幅な向上が図られ、副生成物であるアルキル芳香族エーテルも大幅に低減化できる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

内径21mm、高さ1000mmの縦長反応槽にジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドを、モル比4:1:0.01で、201.5g仕込み、反応槽下部より0.5L/minの窒素を連続的に供給し、100℃、9.5atmで、反応槽上部より生成メタノールと共沸してくるジメチルカーボネートを気相状態で連続的に抜き出し、抜き出される液と同量のジメチルカーボネートを反応槽下部より連続的に導入して槽内の反応液面の高さを645mm（槽内の反応液の高さと内径との比3:1）に保って、反応を行った。5時間反応を行ったところ、仕込みPhOH基準でメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートの合計収率は4.8mol%であった。副生成物であるアニソールは0.04mol%であった。

【0029】実施例2

実施例1において、仕込み量を57.5gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を0とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボ

7

ネートの合計収率は41mol%であった。副生成物であるアニソールは0.1mol%であった。

【0030】比較例1

実施例1において、仕込み量を28.8gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を4とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は29mol%であった。副生成物であるアニソールは0.2mol%であった。

【0031】比較例2

内径30mm高さ300mm理論段6段の蒸留塔および攪拌機を備えた直径53mm内容積500mlの反応槽を用い、ジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドを、モル比4:1:0.01で、201.5g仕込み、下部より0.5L/minの窒素を供給し、190℃、9.5atmで、反応槽上部の蒸留塔より生成メタノールと共沸してくるジメチルカーボネートを連続的に抜き出し、抜き出される液と同量のジメチルカーボネートを反応槽下部より連続的に導入して槽内の反応液面の高さと反応槽内径との比を1.9に保って、5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートの合計収率は27.1%でありアニソールは0.3%であった。

【0032】比較例3

直径105mm内容積500mlの反応槽を用いた他は

8

比較例1と同一条件で反応を行った。なお槽内の反応液の高さと内径の比は0.2であった。5時間後PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は17.5%でありアニソールは0.4mol%であった。

【0033】実施例3

実施例1において、ジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドをモル比1:1:0.005に代えて、仕込み量を172.5gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を2.6とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は21.5%であり、アニソールは0.1mol%であった。

【0034】比較例3

実施例3において、直径4500mm内容積500Lの反応槽を用い、カーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドの仕込み量を321kgとし、下部より供給する窒素流量を60L/minとして、槽内の反応液の高さと内径との比を2とした以外は、実施例3と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量副生したジフェニルカーボネートの合計収率は6%であり、アニソールは0.2mol%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 正志

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内